

二苯并-18-冠-6 与硫氰酸钇 络合物的研究 (II)

——晶体结构测定

许章保 古元新 郑启泰 沈福苓
(中国科学院)

姚心侃 阎世平 王耕霖
(南开大学)
1981年9月23日收到

提 要

二苯并-18-冠-6 硫氰酸钇晶体为冠醚与硫氰酸钇的络合物。其分子式为 $C_{23}H_{24}O_6N_3S_3Y$ 。属正交晶系, 空间群为 $D_{2h}-Pmcn$ (标准型为 $Pnma$)。晶胞参数 $a = 19.885(9) \text{ \AA}$, $b = 17.283(8) \text{ \AA}$, $c = 7.942(3) \text{ \AA}$, 晶胞内分子数 $z = 4$ 。分子中 $Y(111)$ 离子由六个氧(醚)原子和三个 NCS^- 的氮原子形成 9 配位多面体, 络合物分子属 C_2 点群。

用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据, 独立衍射点为 2859 个。用 Patterson 法测定晶体结构, 结构参数的修正采用准对角矩阵最小二乘法, $R = 0.071$, 由差值 Fourier 综合得到氢原子位置。

一、引 言

继合成了二苯并-18-冠-6 (以下简称 DBC) 与 $Y(NCS)_3$ 的络合物 $Y(NCS)_3 \cdot DBC^{[1]}$ 之后, 本文测定了它的晶体结构。

稀土金属盐类与大环聚醚形成的络合物很多, 但已做过晶体结构测定的还不多^[2-6], 其中与 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 相近的有 $Sm(ClO_4)_3 \cdot DBC^{[3]}$ 。Y(111) 离子的直径 ($1.786 \text{ \AA}$) 相

对于 DBC 的孔径直径 ($2.7 \text{ \AA}^{[4]}$) 而言要更为明显偏小, 所以观察 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 在结构上具有的特点, 并与 $Sm(ClO_4)_3 \cdot DBC$ 作些比较, 可能会对 DBC 与不同直径的稀土金属离子络合时在结构上的变化规律提供一些有用的信息。

已配位的 DBC 中各原子的编号如图 1 所示 (图 1 中有罗马数字 I 作上标的编号表示与

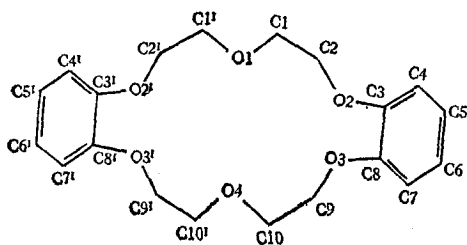


图 1

无上标的相应编号原子以对称面相联系)。

二、实 验

将 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 在乙醇中缓慢结晶即可获得无色透明柱状, 适合于 X 射线分析的晶体。

结晶学数据如下: 分子式为 $C_{23}H_{24}O_6N_3S_3Y$; 分子量为 623.54; 晶系为正交; 空间群为 P_{mcn} ; 晶胞参数为 $a = 19.885(9) \text{ \AA}$, $b = 17.283(8) \text{ \AA}$, $c = 7.942(3) \text{ \AA}$. 晶胞内分子数为 $z = 4$.

由迴摆及 Weissenberg 照相法确定其 Laue 衍射类型 mmm , 衍射消光规律为 $(h00)$ 反射, $h = 2n + 1$; $(h0l)$ 反射, $l = 2n + 1$; $(hk0)$ 反射, $h + k = 2n + 1$ 均呈系统消光, 由此测得可能的空间群为 $P2_1cn$ 与 P_{mcn} .

用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据. 采用 $CuK\alpha$ 辐射, 石墨单色器 ($\theta_M = 13.3^\circ$), 掠射角范围为 $3-68^\circ$. 选择 (343) 为参考反射点, 共收集独立衍射点为 2859 个. 以 $I \geq 3\sigma(I)$ 为可观察点标准, 其可观察点为 2155 个. 最大衍射指标 $h_{max} = 24$, $k_{max} = 21$, $l_{max} = 10$.

为还原衍射强度数据, 首先校正 LP 因子, 运用 Wilson 统计法求得平均温度因子 $B = 3.284 \text{ \AA}^2$, 比例因子 $K = 0.2372$, 由此计算了结构振幅 $|F(H)|$ 与归一化结构振幅 $|E(H)|$ 之值.

三、结构测定

$Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 晶体对称群的测定表明, 如果分子内存在着结晶学对称面, 则其空间群应为 P_{mcn} ; 如果不存在对称面, 则其空间群应为 $P2_1cn$. 因此, 我们先按 $P2_1cn$ 的对称群测定其结构.

计算锐化三维 Patterson 图, 分析 Harker 峰, 获得 Y 原子位置 (0.25, 0.470, 0.711). 分析轻-重非 Harker 峰, 得到十六个轻原子坐标, 采用加权 Fourier 综合法, 经两轮逼近, 得到全部 36 个原子位置, 结合已知化学信息判别了原子种类, $R = 0.218$, 由此得到 $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 的分子结构 (见图 2).

可以看到, $Y(NCS)_3 \cdot DBC$ 分子内存在着结晶学对称面 (m), 由此确定其空间群应为 P_{mcn} .

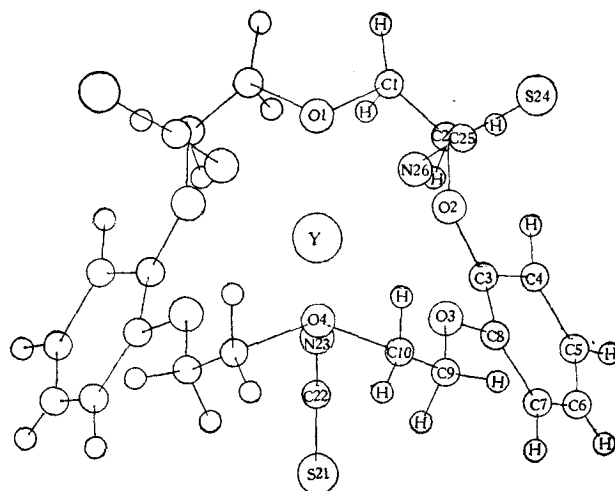


图 2

四、结构的修正

应用 XTL 程序,以准对角矩阵最小二乘法修正结构参数. 取 $R = 0.218$ 时的结构参数(原子坐标参数,温度因子,占有率与比例因子)作为修正的起始参数. 当限制 $\sin \theta / \lambda \leq 0.45$, 经两轮坐标参数,各向同性温度系数修正, $R = 0.157$; 再取按原子分配的各向同性温度系数进行一轮坐标参数和温度系数修正, $R = 0.112$. 对于 $Pmcn$ 空间群中

表 1

原 子	G	x	y	z	B
Y	0.5	0.25000(0)	0.47284(10)	0.72062(24)	2.55(7)
S21	0.5	0.25000(0)	0.71570(33)	0.37563(77)	5.07(20)
S24	1.0	0.06685(17)	0.17065(19)	0.54247(47)	4.52(13)
O1	0.5	0.25000(0)	0.35188(66)	0.56674(152)	4.04(48)
O2	1.0	0.14883(31)	0.44844(35)	0.53795(81)	3.18(31)
O3	1.0	0.14256(34)	0.55512(38)	0.75747(87)	3.62(31)
O4	0.5	0.25000(0)	0.56338(72)	0.94074(166)	4.77(47)
N23	0.5	0.25000(0)	0.57117(72)	0.51956(166)	3.28(59)
N26	1.0	0.17487(42)	0.09844(47)	0.39285(108)	3.88(39)
C22	0.5	0.25000(0)	0.63298(68)	0.46107(161)	1.85(74)
C25	1.0	0.13056(43)	0.12803(49)	0.45384(114)	4.91(49)
C1	1.0	0.18932(54)	0.32101(61)	0.49446(140)	5.91(46)
C2	1.0	0.14253(56)	0.37660(63)	0.44893(145)	5.15(47)
C3	1.0	0.10673(45)	0.50853(51)	0.49734(122)	5.24(47)
C4	1.0	0.07068(53)	0.51089(59)	0.34458(137)	5.06(47)
C5	1.0	0.03250(52)	0.57789(59)	0.31166(134)	5.16(48)
C6	1.0	0.03076(51)	0.63834(57)	0.42311(132)	4.66(47)
C7	1.0	0.06689(55)	0.63573(61)	0.58329(141)	4.76(48)
C8	1.0	0.10389(49)	0.56765(55)	0.61277(125)	3.78(48)
C9	1.0	0.14158(59)	0.61487(66)	0.88341(151)	3.02(48)
C10	1.0	0.18710(52)	0.58653(59)	0.02128(136)	3.22(47)
H1A	1.0	0.19700	0.28500	0.39400	5.91
H1B	1.0	0.16800	0.29000	0.57650	5.91
H2A	1.0	0.15000	0.38100	0.33000	5.15
H2B	1.0	0.09000	0.35800	0.45500	5.15
H4	1.0	0.07200	0.46400	0.26500	5.06
H5	1.0	0.00400	0.58300	0.21600	5.16
H6	1.0	0.99200	0.67700	0.41000	4.66
H7	1.0	0.07500	0.68200	0.64800	4.76
H9A	1.0	0.16100	0.66200	0.84000	3.02
H9B	1.0	0.09600	0.62500	0.94500	3.02
H10A	1.0	0.19650	0.62770	0.11200	3.22
H10B	1.0	0.16620	0.53900	0.08600	3.22

处于对称面上的原子固定其特殊关系 $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$, 然后用全部独立衍射点经两轮坐标参数,各向异性温度系数修正, $R = 0.071$. 最后计算了全部原子的键长、键角值.

表 2 键长表(Å)

Y—O1	2.422(12)	S21—C22	1.582(13)	C1—H1A	1.023(11)
Y—O2	2.516(6)	S24—C25	1.626(9)	C1—H1B	0.944(11)
Y—O3	2.583(7)	N23—C22	1.165(17)	C2—H2A	0.959(12)
Y—O4	2.346(13)	N26—C25	1.128(12)	C2—H2B	1.094(11)
Y—N23	2.332(13)	C1—C2	1.385(15)	C4—H4	1.028(10)
Y—N26	2.371(9)	C3—C4	1.410(14)	C5—H5	0.952(11)
O1—C1	1.439(12)	C3—C8	1.374(13)	C6—H6	1.025(10)
O2—C2	1.434(13)	C4—C5	1.409(15)	C7—H7	0.964(11)
O2—C3	1.372(11)	C5—C6	1.370(15)	C9—H9A	0.965(12)
O3—C8	1.400(12)	C6—C7	1.462(15)	C9—H9B	1.045(12)
O3—C9	1.438(14)	C7—C8	1.407(14)	C10—H10A	1.030(10)
O4—C10	1.461(12)	C9—C10	1.503(16)	C10—H10B	1.054(10)

表 3 键角表(°)

O1—Y—O4	162.14(35)	C4—C5—C6	121.36(96)	C3—C4—H4	119.56(96)
N23—Y—N26	140.69(34)	C5—C6—C7	121.77(94)	C5—C4—H4	123.19(99)
N23—Y—O1	106.47(35)	C6—C7—C8	115.31(93)	C4—C5—H5	123.03(102)
N23—Y—O2	74.18(30)	O3—C8—C3	114.21(82)	C6—C5—H5	115.47(100)
N23—Y—O3	71.12(30)	O3—C8—C7	123.58(87)	C5—C6—H6	116.77(95)
N23—Y—O4	91.38(37)	C3—C8—C7	122.17(91)	C7—C6—H6	118.55(94)
Y—O1—C1	121.43(69)	O3—C9—C10	105.34(87)	C6—C7—H7	121.37(102)
C1—O1—C1*	113.99(88)	O4—C10—C9	106.61(89)	C8—C7—H7	121.17(104)
C2—O2—C3	119.08(74)	S21—C22—N23	178.12(102)	O3—C9—H9A	110.63(100)
C8—O3—C9	116.91(77)	S24—C25—N26	179.77(87)	O3—C9—H9B	117.25(99)
Y—O4—C10	120.59(71)	O1—C1—H1A	114.29(95)	C10—C9—H9A	107.12(102)
C10—O4—C10*	117.80(91)	O1—C1—H1B	108.16(97)	C10—C9—H9B	103.65(95)
Y—N23—C22	160.29(91)	C2—C1—H1A	108.57(97)	H9A—C9—H9B	111.89(111)
Y—N26—C25	167.30(77)	C2—C1—H1B	105.80(100)	O4—C10—H10A	109.89(91)
O1—C1—C2	114.21(95)	H1A—C1—H1B	105.07(100)	O4—C10—H10B	109.74(90)
O2—C2—C1	114.40(92)	O2—C2—H2A	113.77(97)	C9—C10—H10A	113.20(94)
O2—C3—C4	122.30(83)	O2—C2—H2B	108.42(88)	C9—C10—H10B	111.82(92)
O2—C3—C8	115.54(81)	C1—C2—H2A	102.01(99)	H10A—C10—H10B	105.60(91)
C4—C3—C8	122.13(89)	C1—C2—H2B	115.21(99)		
C3—C4—C5	117.22(92)	H2A—C2—H2B	102.39(98)		

表 1、表 2 和表 3 列出了全部原子坐标参数、键长和键角值。图 3 画出了冠醚分子(DBC) 在空间形成的拱形结构。

五、讨 论

1. Y(111) 离子由 DBC 的六个 O 原子和三个硫氰酸根的 N 原子形成 9 配位多面体。Y(111) 离子处于不共平面的六个 O(醚) 原子所形成的醚环内, 在醚环的一侧有一个 NCS⁻ 处于分子内结晶学对称面上, 在醚环的空间阻碍较小的另一侧, 呈镜面对称地分布着另外两个 NCS⁻。

从图 3 可以看到, 在这个分子中, DBC 呈现拱形结构, 两个苯环平面所形成的夹角